

УДК 532.075.8

# **МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ**

**С.М. Аульченко<sup>1,2</sup>, Е.В. Картаев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет*

В работе впервые проведено моделирование синтеза композитных наночастиц диоксида титана и диоксида кремния в рабочей зоне плазмохимического реактора хлоридным методом на основе раздельного окисления тетрахлоридов титана и кремния. При моделировании реализован одностадийный метод получения искомых порошков. В верхней части канала в реактор подается в паровой фазе тетрахлорид титана и в зоне реактора до узла подачи тетрахлорсилана происходит конверсия тетрахлорида титана, с образованием частиц диоксида титана с их последующим ростом за счет поверхностной реакции и коагуляции. В области смещения тетрахлорсилана с основным потоком происходит образование газовой фазы диоксида кремния, с последующей конденсацией ее на поверхности частиц диоксида титана и образованием оболочки. Кроме того, рост толщины оболочки может происходить и за счет поверхностной реакции. Газ в плазмообразующей струе – азот, и используется предварительное смешение реагентов вне реактора – тетрахлорида титана и тетрахлорсилана с кислородом. Так как для ряда параметров физико-математической модели нет точных данных – только диапазоны их значений, расчеты проведены при различных значениях соответствующих констант, что необходимо для понимания процессов, происходящих в реакторе, а также для верификации используемой модели.

*Ключевые слова:* наночастицы, диоксид титана, оксид кремния, плазмохимический реактор, математическое моделирование.

DOI: 10.17212/1727-2769-2017-2-7-17

## **Введение**

Одним из наиболее перспективных направлений в современных технологиях является синтез нанокompозитных порошков оксидных керамик, относящихся к новому классу материалов с возможностью управления их физико-химическими свойствами в широком диапазоне в зависимости от их предназначения. В частности широкое применение получили наноразмерные частицы диоксида титана (TiO<sub>2</sub>). Этот порошок используют в технологиях очистки воды и воздуха от токсичных органических веществ, при изготовлении самоочищающихся стекол и т. д. Например, его использование в солнечных батареях снижает стоимость 1 кВт·ч в пять раз по сравнению с аналогами на основе кремниевых полупроводниковых материалов. При этом во многих важных практических приложениях требуется, чтобы фотокаталитическая активность частиц TiO<sub>2</sub> была подавлена – например, в добавках пигментного диоксида титана в краски, в пластик и при производстве бумаги, в производстве солнцезащитных средств. В этом случае требуется, чтобы площадь фотоактивной свободной поверхности диоксида титана была как можно меньше при сохранении оптических свойств самого мате-

риала. Этому требованию удовлетворяют, например, нанокompозитные частицы диоксида титана и диоксида кремния ( $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ ) структуры «ядро–оболочка», причем чем больше толщина аморфного слоя  $\text{SiO}_2$  и чем меньше его микропористость, тем сильнее снижена фотоактивность композитного нанопорошка. Обзор работ по некоторым технологиям получения композитных нанопорошков, их свойств и возможности применения дан, например, в [1–3]. В промышленных масштабах такого типа порошки производятся компанией Evonik Inc. методом высокотемпературного гидролиза. В России опытное плазмохимическое производство нанопорошков и их композиций налажено в компаниях «Плазмотерм» и «Передовые порошковые технологии», однако композитные порошки на основе диоксида титана и оксида кремния там не представлены.

В работе на основе созданной авторами программы расчета течений многокомпонентной реагирующей газовой смеси, основанной на алгоритмах решения квазигазодинамической системы уравнений [4], впервые проведено моделирование синтеза нанокompозитных частиц  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$  данной структуры в проточном плазмохимическом реакторе. При моделировании реализован одностадийный метод получения искомых порошков. В верхней части канала в реактор подается в паровой фазе тетрахлорид титана ( $\text{TiCl}_4$ ) и в зоне реактора до узла подачи тетрахлорсилана  $\text{SiCl}_4$  происходит конверсия тетрахлорида титана, с образованием частиц  $\text{TiO}_2$  с их последующим ростом за счет поверхностной реакции и коагуляции. В [5–7] приведены результаты расчетов и экспериментов этого этапа. Получено удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных, что позволяет говорить об адекватности используемой физико-химической и математической моделей реальному процессу конверсии, происходящему в реакторе. В области смешения  $\text{SiCl}_4$  с основным потоком происходит образование газовой фазы диоксида кремния, при малом отношении концентрации паров  $\text{SiCl}_4 / \text{TiCl}_4$  происходит конденсация паров диоксида кремния только на поверхности частиц диоксида титана с образованием оболочки без формирования отдельных частиц  $\text{SiO}_2$  [8]. Кроме того, рост толщины оболочки может происходить и за счет поверхностной реакции. Газ в плазмообразующей струе – азот с температурой 4500 К, и применена схема предварительного смешения реагентов вне реактора – тетрахлорида титана и тетрахлорсилана с кислородом воздуха.

Трудности моделирования физико-химических процессов в потоках химически активных газов связаны с отсутствием надежных данных по скоростям и температурным границам реакций и фазовых переходов и т. д. Все это предполагает значительный объем параметрических расчетов для верификации результатов моделирования.

### 1. Постановка задачи

На рис. 1 показана схема рабочей зоны проточного реактора (реальное положение – вертикальное). Через канал в рабочую зону втекает струя азота с температурой  $T_1$  и с расходом  $Q_1$ . Через первую боковую щель при температуре  $T_2$  с расходом  $Q_2$  подается смесь тетрахлорида титана и воздуха. В зоне смешения идет реакция с образованием сначала газофазной компоненты  $\text{TiO}_2$ , затем частиц  $\text{TiO}_2$ . Далее по мере движения частиц вдоль реактора происходит их рост за счет

поверхностной реакции и коагуляции. Через вторую боковую щель подается смесь тетрахлорида кремния и воздуха при температуре  $T_3$  с расходом  $Q_3$ .

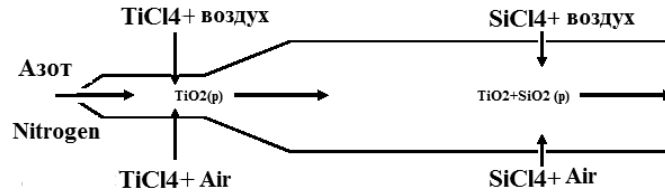
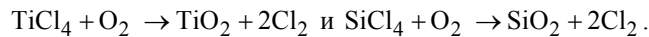


Рис. 1 – Схема рабочей зоны проточного реактора

Fig. 1 – Diagram of the working zone of the flow reactor

В этой зоне смешения идут гомогенная реакция с образованием газофазной компоненты  $\text{SiO}_2$ , которая конденсируется на частицах диоксида титана, и гетерогенная с образованием твердой фазы на поверхности частиц как  $\text{TiO}_2$ , так и композитных частиц  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ . Предполагается, что коагуляции композитных частиц не происходит. Это предположение будет проверено экспериментально.

При математическом моделировании рассматривается течение вязкой теплопроводной смеси газов. Компоненты смеси –  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ . Три последние компоненты появляются в результате обобщенных химических реакций:



Рассматривается одножидкостный режим течения, которое моделируется с помощью системы квазигазодинамических уравнений [2]. С учетом внешних сил и источников тепла эта система имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j} &= 0, \\ \frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{j} \otimes \mathbf{u}) + \nabla p &= \rho \mathbf{F} + \text{div} \mathbf{\Pi}, \\ \frac{\partial(E)}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{j}H) + \text{div} \mathbf{q} &= (\mathbf{j} \cdot \mathbf{F}) + \text{div}(\mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{u}) + Q. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{F}$  – вектор плотности массовой силы;  $H$  – полная удельная энтальпия;  $\mathbf{\Pi}$  – тензор вязких напряжений.

Вектор плотности потока массы определен следующим соотношением:

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{u} - \tau [\text{div}(\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) + \nabla p - \rho \mathbf{F}], \quad \tau = \frac{M}{\text{ReSc}} \frac{T}{p},$$

где  $\text{Re}$  – число Рейнольдса;  $\text{Sc}$  – число Шмидта.

К этой системе добавляются уравнения неразрывности для компонент смеси:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}^i = \sum_j J^{(ji)}, \quad (2)$$

где  $J^{(ji)}$  — интенсивность превращения массы  $j$ -й компоненты в  $i$ -ю и объемной концентрации твердой фазы  $c_p$ :

$$\frac{\partial c_p}{\partial t} + \operatorname{div}(c_p \mathbf{u}) = \sum_j J^{(jp)}, \quad (3)$$

где  $J^{(jp)}$  — интенсивность превращения массы  $j$ -й компоненты в твердую.

В правых частях уравнений (2)–(3) учтены следующие кинетические соотношения, описывающие изменение концентраций тетрахлорида титана, диоксида титана в газовой и твердой фазах, а также тетрахлорида кремния, диоксида кремния в газовой и твердой фазах за счет гомогенной, гетерогенной реакций и фазового перехода:

$$\begin{aligned} \frac{dC^1}{dt} &= -k_T^r C^1 = -(k_T^g + k_T^s A) C^1, \\ \frac{dC^2}{dt} &= k_T^g C^1 - k_T^p C^2, \\ \frac{dC^3}{dt} &= k_T^s C^1 A + k_T^p C^2, \\ \frac{dC^4}{dt} &= -k_S^r C^4 = -(k_S^g + k_S^s A) C^4, \\ \frac{dC^5}{dt} &= k_S^g C^4 - k_S^p C^5. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $C^1, C^2, C^3, C^4, C^5, C^6$  — концентрации тетрахлорида титана, диоксида титана в газовой фазе и диоксида титана в твердой фазе, тетрахлорида кремния, диоксида кремния в газовой фазе и диоксида кремния в твердой фазе;  $k_T^r, k_S^r$  — скорости обобщенных реакций;  $k_T^g, k_S^g$  — скорости гомогенных реакций;  $k_T^s, k_S^s$  — скорости поверхностных реакций;  $k_T^p, k_S^p$  — скорости фазовых переходов;  $A$  — относительная площадь частиц.

Дополнительные соотношения, замыкающие систему уравнений, имеют вид:

$$p = \rho R_m T \frac{m_g}{1 - c_p}, \quad \alpha_i = \rho_i / \rho, \quad R_m = R_G \left( \sum_i \alpha_i / m_i \right),$$

где  $R_G$  — удельная газовая постоянная;  $R_m$  — удельная газовая постоянная смеси;  $m_g$  — массовая доля газа;  $\alpha_i$  — массовая доля  $i$ -й компоненты;  $\rho_i$  — нормированная плотность  $i$ -й компоненты.

Если к соотношениям (1)–(4) добавить уравнение для числа частиц

$$\frac{dN}{dt} = k_T^g C^1 N_A - \frac{\beta N^2}{2}, \quad (5)$$

то, с учетом известного их начального диаметра  $d_0$ , зная в каждый момент времени в каждой расчетной ячейке массу частиц, их количество и объемную концентрацию, можно вычислить их размер.  $N_A$  — число Авогадро.

Параметр коагуляции согласно [5] вычислялся по формуле

$$\beta = 8\pi d_B d_p \left[ \frac{d_p}{d_p + g\sqrt{2}} + \frac{4d_B\sqrt{2}}{u_p d_p} \right]^{-1},$$

$$\text{где } l_a = \frac{8d_B}{\pi u_p}, \quad d_B = \frac{3\sqrt{mkT/2\pi}}{2\rho d_p^2(1+\alpha\pi/8)}, \quad g = \left( \frac{1}{3d_p l_a} \right) \left[ (d_p + l_a)^3 - (d_p + l_a)^{\frac{3}{2}} \right] - d_p,$$

$d_p, u_p$  — диаметр и скорость частиц.

Для системы уравнений (1)–(3) ставятся следующие граничные условия. На стенках реактора — условия прилипания, отсутствие потока тепла и равенство нулю нормальной производной от давления (это дополнительное условие вызвано спецификой КГД-системы). Для струй задаются расход и температура. Для вычисления значений давления, плотности и скорости на входных границах струй используются граничные условия, основанные на использовании инвариантов Римана для уравнений Эйлера.

При численном интегрировании уравнений (1)–(3) они записываются в цилиндрической системе координат (задача осесимметричная) и приводятся к безразмерному виду. В качестве основных размерных параметров задачи выбираются: радиус канала, скорость звука в воздухе при температуре 300 К и его плотность.

Для численного решения системы уравнений используется явная по времени разностная схема. Производные по времени аппроксимируются разностями вперед с первым порядком точности. Пространственные производные аппроксимируются центральными разностями со вторым порядком точности.

## 2. Результаты расчетов

Основная серия расчетов, результаты которых можно верифицировать с экспериментальными данными, была проведена в следующей постановке. На первом этапе рассчитывалось квазистационарное поле течения в реакторе, сформированное вдувом струи из плазматрона. Затем происходит вдув боковых струй.

Геометрические характеристики реактора:  $L_R = 444$  мм,  $d_R = 32$  мм,  $L_C = 38$  мм,  $d_C = 7$  мм,  $L_T = 33$  мм,  $\alpha^\circ = 15^\circ$ . Координаты вдува боковых струй:  $z_1 = 28$  мм,  $z_2 = 292$  мм. Здесь  $d_C, d_R$  — диаметры канала и реактора,  $L_C, L_R, L_T$  — длины канала, реактора и участка сопряжения.

Режимные параметры установки:  $T_1 = 4500$  К,  $Q_1 = 1$  г/с,  $T_2 = 490$  К,  $Q_2 = 2,5$  г/с,  $T_3 = 490$  К,  $Q_3 = 2,2$  г/с. Состав первой боковой струи: воздух — 80 %,  $\text{TiCl}_4$  — 20 %; состав второй боковой струи: воздух — 96,7 %,  $\text{SiCl}_4$  — 3,3 %.

Значения констант в уравнениях (4)–(5) согласно [6, 7] были заданы следующие:

$$\begin{aligned}
k_T^r &= 8,26 \times 10^4 \exp\left(\frac{-10681}{T}\right), \quad k_T^s = 4,9 \times 10^3 \exp\left(\frac{-8993}{T}\right), \\
k_T^p &= 1,2 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-10681}{T}\right), \\
k_S^r &= 8,0 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-400000}{T}\right), \quad k_S^s = 4,0 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-40\,828}{T}\right), \\
k_S^p &= k_T^p.
\end{aligned} \tag{6}$$

В доступной литературе значения констант для конверсии  $\text{SiCl}_4$  отличаются на порядок, а информация для скорости нуклеации отсутствует. Эти параметры нуждаются в уточнении на основе экспериментальных данных.

На рис. 2 приведены распределения вдоль реактора средневзвешенных диаметров частиц по их числу  $d_i = \frac{1}{N_i} \sum_j d_{ij} N_{ij}$ ,  $N_i = \sum_j N_{ij}$  и массе

$d_i = \frac{1}{M_i} \sum_j d_{ij} m_{ij}$ ,  $M_i = \sum_j m_{ij}$ , а также распределение значения логарифма числа

частиц для различных значений параметров модели и режима работы реактора. Здесь  $d_{ij}$  и  $m_{ij}$  — диаметр и масса частиц в  $j$ -й расчетной ячейке  $i$ -го сечения. На рис. 2, *a* приведены результаты расчета, соответствующие модели с параметрами (6). На рис. 2, *b* и *c* представлены результаты расчетов по моделям, в которых  $k_S^s = 0$  и  $k_S^p = 0$  соответственно. Эти расчеты проведены для того, чтобы оценить вклад в рост оболочки из диоксида кремния поверхностной реакции окисления тетрахлорида кремния и конденсации диоксида кремния из газовой фазы. На рис. 2, *d* приведены результаты расчета по модели с базовыми параметрами, но с втрое увеличенным содержанием тетрахлорида кремния во второй боковой струе. Общим для всех режимов является монотонный рост размеров частиц диоксида титана на участке между зонами вдува первой и второй боковых струй, с последующим скачкообразным ростом в области вдува второй струи. Этот рост происходит в процессе коагуляции частиц, в результате которой происходит уменьшение их числа по закону (5), а скачок обусловлен поджатию ядра потока боковой струей, приводящей к резкому росту величины второго слагаемого в выражении (5). Разница размеров частиц, полученных осреднением по их числу и массе, связана с некоторой неравномерностью распределения размеров частиц в сечениях реактора. Основная доля частиц сосредоточена в ядре потока, а меньшая часть, но более крупных частиц, расположена вблизи стенок. Это связано с меньшей скоростью потока вблизи стенок, соответственно с увеличением времени, в течение которого происходит рост частиц  $\text{TiO}_2$  за счет поверхностной реакции и коагуляции.

В режимах, представленных на рис. 2, *a*, *b* и *d*, ниже по потоку от области смешения основного потока со второй боковой струей коагуляции частиц не происходит, так как практически на всех частицах  $\text{TiO}_2$  уже образовалась оболочка из  $\text{SiO}_2$ , а в модель заложено отсутствие коагуляции между композитными частицами. Влияние параметров модели на размер и структуру композитных частиц

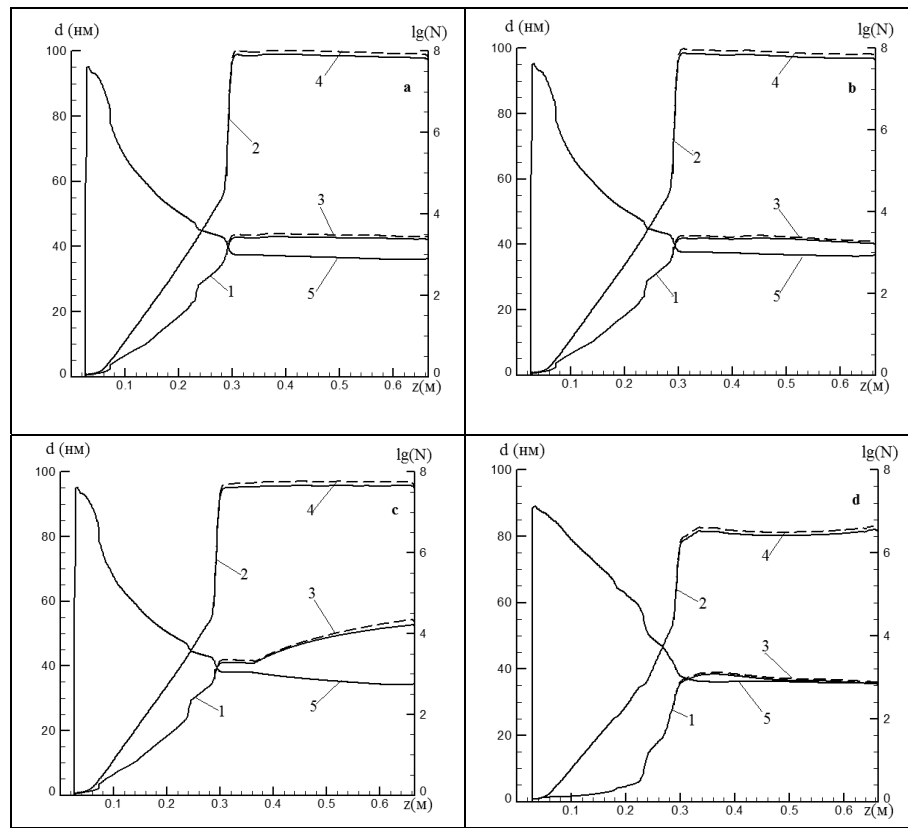


Рис. 2 – Распределение вдоль реактора средневзвешенного диаметра частиц (нм) и логарифма числа частиц:

*a* – расчет с базовыми параметрами модели; *b* – расчет с  $k_S^S = 0$ ; *c* – расчет с  $k_S^P = 0$ ; *d* – расчет с базовыми параметрами модели при увеличенной доле  $\text{SiCl}_4$ ; 1 – диаметр частиц  $\text{TiO}_2$ , осредненных по числу частиц; 2 – диаметр частиц  $\text{TiO}_2$ , осредненных по массе; 3 – диаметр композитных частиц, осредненных по числу частиц; 4 – диаметр композитных частиц, осредненных по массе; 5 – логарифм числа частиц

Fig. 2 – Distribution of the reactor along average particle diameter (nm) and the logarithm of the number of particles:

*a* – calculation with the basic parameters of the model used; *b* – calculation with the  $k_S^S = 0$ ; *c* – calculation with the  $k_S^P = 0$ ; *d* – calculation with the basic parameters of the model with the increased share of  $\text{SiCl}_4$ ; 1 – the diameter of  $\text{TiO}_2$  particles, averaged over the number of particles; 2 – the diameter of  $\text{TiO}_2$  particles, averaged over the mass; 3 – the diameter of the composite particles, averaged over the number of particles; 4 – diameter of composite particles, averaged over the mass; 5 – logarithm of particles

является, как правило, не только прямым. Например, от значений констант скоростей поверхностной реакции и конденсации  $k_S^S$  и  $k_S^P$  зависит не только скорость нарастания оболочки на частице, но и границы перехода частиц  $\text{TiO}_2$  в композитные, а значит, и прекращение их роста за счет коагуляции. Область распространения газовой фазы  $\text{TiO}_2$  и, следовательно, возможной конденсации ее на поверхности частиц значительно больше, чем область, в которой возможна

поверхностная реакция. Это объясняет близость кривых на рис. 2, *a* и рис. 2, *b*. Число частиц практически одинаково. Размеры ядра (средние по числу частиц) композитной частицы 42,5 нм и 40,3 нм. Меньший размер ядра при  $k_S^S = 0$  объясняется сдвигом вверх по потоку границы образования композитных частиц вследствие увеличения доли газовой фазы  $\text{TiO}_2$ . Для режимов, представленных на рис. 2, *a* и *b*, размеры композитных частиц (средние по числу) на выходе из реактора 43,3 нм и 40,9 нм. В первом варианте толщина оболочки на 0,2 нм больше. Эта разница объясняется как вкладом поверхностной реакции, так и хоть и небольшой разницей в числе частиц. Так как во втором варианте их больше, то и толщина оболочки при одинаковой массе меньше. Результаты, представленные на рис. 2, *c*, показывают, насколько велика роль положения границы перехода частиц  $\text{TiO}_2$  в частицы  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ . Смещение этой границы при  $k_S^P = 0$  приводит к росту размеров ядра до 52,3 нм и соответственно к большей толщине оболочки – 1,6 нм при осреднении по числу частиц. Уменьшение средних размеров частиц  $\text{TiO}_2$ , осредненных по массе, в третьем варианте (рис. 2, *c*) до 95,7 нм с 98,0 нм и 97,1 нм в первом и втором вариантах соответственно связано с тем, что область поверхностной реакции расположена ближе к стенке реактора и в нее первыми попадают наиболее крупные частицы. Естественно, что при формировании оболочки только за счет одной из реакций общая ее масса меньше, о чем свидетельствуют средние по массе размеры композитных частиц 99,3 нм, 98,1 нм и 96,9 нм в вариантах *a*, *b* и *c* соответственно. На рис. 2, *d* представлены результаты расчета синтеза композитных наночастиц для варианта режима работы установки с долей  $\text{SiCl}_4$  во второй боковой струе, увеличенной в три раза – 10 % и базовых значениях параметров модели. Предсказуемо началось раньше образование оболочки и, следовательно, размер ядра частиц значительно меньше (а число частиц почти вдвое больше): у средних по числу частиц – 35,6 нм, у средних по массе – 81,7 нм. При этом толщина оболочки 0,5 нм и 1,0 нм при итоговом размере 36,1 нм и 82,7 нм свидетельствует об увеличении доли  $\text{SiO}_2$  в композитной частице при увеличении подводимой массы  $\text{SiCl}_4$ .

### Заключение

Впервые проведено моделирование одностадийного синтеза композитных наночастиц диоксида титана и диоксида кремния в рабочей зоне плазмохимического реактора хлоридным методом на основе отдельного окисления тетрахлоридов титана и кремния. Исследовано влияние ряда параметров физико-математической модели и режимных параметров установки как на общий размер частиц, так и на толщину оболочки. Приведены результаты расчетов для некоторых вариантов параметров. Они свидетельствуют об адекватном качественном описании используемой моделью и алгоритмом ряда процессов, происходящих при синтезе композитных частиц.

Полученные результаты будут сопоставлены с данными экспериментов, которые планируется провести на созданной лабораторной установке. Это позволит уточнить как собственно модель, так и ее параметры. В частности, будет проверена справедливость предположения об отсутствии коагуляции композитных частиц, сделанного на основе экспериментальных данных при синтезе композитных частиц с использованием другой технологии.

Кроме того, опираясь на полученные экспериментальные данные, необходимо будет решить серию обратных задач для уточнения значений параметров физико-



химической модели конверсии тетрахлорида кремния (константы скоростей гетерогенной реакции и нуклеации), разброс значений в литературе велик.

Эти результаты, а также те, что будут получены при дальнейших параметрических исследованиях в сочетании с данными экспериментов, которые планируется провести на созданной лабораторной установке, позволят уточнить параметры модели и управлять характеристиками получаемых композитных частиц.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **El-Toni A.M., Yin S., Sato T.** Control of silica shell thickness and microporosity of titania-silica core-shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titania // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 300, N 1. – P. 123–130.
2. **Ehrman S.H., Friedlander S.K., Zachariah M.R.** Characteristics of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite particles formed in a premixed flat flame // *Journal of Aerosol Science*. – 1998. – Vol. 29, N 5/6. – P. 687–706.
3. **Cho W.-H., Kang D.-J., Kim S.-G.** Intraparticle structures of composite TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by varying precursor mixing modes in vapor phase // *Journal of Materials Research*. – 2003. – Vol. 38, N 12. – P. 2619–2625.
4. **Елизарова Т.Г.** Квазигазодинамические уравнения и методы расчета вязких течений. – М.: Научный мир, 2007. – 351 с.
5. **Аульченко С.М.** Управление процессом роста наночастиц диоксида титана в проточном плазмохимическом реакторе // *Инженерно-физический журнал*. – 2013. – Т. 86, № 5. – С. 967–973.
6. Experimental study of the synthesis of the ultrafine titania powder in plasmachemical flow-type reactor / E.V. Kartaev, V.P. Lukashov, S.P. Vashenko, S.M. Aulchenko, O.B. Kovalev, D.V. Sergachev // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2014. – Vol. 12, N 1. – doi: 10.1515/ijcre-2014-0001.
7. **Аульченко С.М., Картаев Е.В.** Управление процессом синтеза субмикронных частиц диоксида титана в проточном плазмохимическом реакторе // *Инженерно-физический журнал*. – 2015. – Т. 88, № 6. – С. 1409–1415.
8. **Buesser B., Pratsinis S.E.** Design of gas-phase synthesis of core-shell particles by computational fluid – aerosol dynamics // *AIChE Journal*. – 2011. – Vol. 57, N 11. – P. 3132–3142. – doi: 10.1002/aic.12512.
9. **Kolesnikov A., Kekana J.** Nanopowders production in the plasmachemical reactor: modelling and simulation // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2011. – Vol. 9. – Art. A83.

#### NUMERICAL SIMULATION OF SYNTHESIS TITANIA-SILICA COMPOSITE NANOPARTICLES IN THE PLASMACHEMICAL REACTOR

**Aulchenko S.M.<sup>1,2</sup>, Kartaev E.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics,  
Novosibirsk, Russia*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State Architectural-Building University, Novosibirsk, Russia*

In this work an original numerical investigation of the synthesis of core-shell titania-silica composite nanoparticles in a flow-type plasmachemical reactor has been performed by using a software complex developed by the authors aimed to calculate a multi-component gas mixture and based on the algorithms of solving the quasi-gas-dynamic (QGD) system of equations. Single-stage synthesis of the sought composite powder has been modeled. First TiCl<sub>4</sub> vapors are injected at the top of the reactor. Then downstream gas-phase conversion of the titanium tetrachloride and formation of titania particles as well as their growth caused by coagulation and surface TiCl<sub>4</sub> conversion proceed down to the unit of supply of SiCl<sub>4</sub> vapors. Silica vapors arise in the region of SiCl<sub>4</sub> vapors mixing and high-temperature mainstream; the vapors are condensed upon titania particles, thus forming silica shells. In addition, the growth of shell thickness is also caused by surface conversion of SiCl<sub>4</sub> vapors. Nitrogen is used as a plasma-forming gas. TiCl<sub>4</sub>

and  $\text{SiCl}_4$  vapors are separately premixed with air oxygen outside the plasmachemical reactor. Since there is a lack of information about exact values of some parameters of the physico-mathematical model, the numerical investigation has been carried out with variable values of the corresponding parameters, which is necessary to understand physical and chemical phenomena accompanying the synthesis of composite particles in the reactor and also to verify the model used.

**Keywords:** nanoparticles, titania, silica, plasmachemical reactor, numerical simulation.

DOI: 10.17212/1727-2769-2017-2-7-17

#### REFERENCES

1. El-Toni A.M., Yin S., Sato T. Control of silica shell thickness and microporosity of titania–silica core–shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titania. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, vol. 300, no. 1, pp. 123–130.
2. Ehrman S.H., Friedlander S.K., Zachariah M.R. Characteristics of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  nanocomposite particles formed in a premixed flat flame. *Journal of Aerosol Science*, 1998, vol. 29, no. 5/6, pp. 687–706.
3. Cho W.-H., Kang D.-J., Kim S.-G. Intraparticle structures of composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  nanoparticles prepared by varying precursor mixing modes in vapor phase. *Journal of Materials Research*, 2003, vol. 38, no. 12, pp. 2619–2625.
4. Elizarova T.G. *Kvazigazodinamicheskie uravneniya i metody rascheta vyazkikh techenii* [Quasi-gasdynamic equations and methods for calculating viscous flows]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2007. 351 p.
5. Aul'chenko S.M. Controlling the process of titanium dioxide nanoparticle growth in a continuous-flow plasma-chemical reactor. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2013, vol. 86, no. 5, pp. 1027–1034. Translated from *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*, 2013, vol. 86, no. 5, pp. 967–973.
6. Kartaev E.V., Lukashov V.P., Vashenko S.P., Aulchenko S.M., Kovalev O.B., Sergachev D.V. Experimental study of the synthesis of the ultrafine titania powder in plasmachemical flow-type reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2014, vol. 12, no. 1. doi: 10.1515/ijcre-2014-0001.
7. Aul'chenko S.M., Kartaev E.V. Control of the synthesis of submicron titanium dioxide particles in a continuous plasma-chemical reactor. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2015, vol. 88, no. 6, pp. 1459–1465. Translated from *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*, 2015, vol. 88, no. 6, pp. 1409–1415.
8. Buesser B., Pratsinis S.E. Design of gas-phase synthesis of core-shell particles by computational fluid – aerosol dynamics. *AIChE Journal*, 2011, vol. 57, no. 11, pp. 3132–3142. doi: 10.1002/aic.12512.
9. Kolesnikov A., Kekana J. Nanopowders production in the plasmachemical reactor: modelling and simulation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2011, vol. 9, art. A83.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



**Аулченко Сергей Михайлович** – родился в 1955 году, д-р физ.-мат. наук, доцент, ведущий научный сотрудник ИТПМ СО РАН, профессор кафедры теоретической механики НГАСУ (Сибстрин). Область научных интересов: математическое моделирование, задачи управления в гидрогазодинамике, гидромеханика многофазных сред. Имеет более 200 публикаций, в том числе одна монография. (Адрес: 630058 Россия, г. Новосибирск, ул. Вахтангова, 3а. E-mail: aulchsm@mail.ru).

**Aulchenko Sergei Mikhailovich** (b. 1955) – Doctor of Physics and Mathematics, leading researcher ITAM SB RAS, professor of the Department of Theoretical Mechanics NGASU (Sibstrin). Research interests: mathematical modeling, control problems in the hydro-gas dynamics, fluid mechanics of multiphase media. He has over 200 publications, including 1 monograph. (Address: 3a, Vakhtangov st., Novosibirsk, 630058 Russia. Email: aulchsm@mail.ru).



**Картаев Евгений Владимирович** – родился в 1972 году, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник ИТПМ СО РАН. Область научных интересов: плазмохимия, синтез керамических наночастиц, механика жидкости и газа, смешение. Имеет более 40 публикаций. (Адрес: 630069 Россия, г. Новосибирск, ул. Твардовского, 12. E-mail: kartayev@mail.ru).

**Kartayev Evgeniy Vladimirovich** (b. 1972) – Candidate of Physics and Mathematics, senior researcher ITAM SB RAS. Research interests: plasma chemistry, synthesis of ceramic nanoparticles, fluid mechanics, mixing. He has over 40 publications (Address: 12, Tvardovsky st., Novosibirsk, 630069 Russia. E-mail: kartayev@mail.ru).

*Статья поступила 06 марта 2017 г.  
Received March 06, 2017*

---

To Reference:

Aulchenko S.M., Kartayev E.V. Modelirovanie sinteza kompozitnykh nanochastits dioksida titana i dioksida kremniya v plazmokhimicheskom reaktore [Numerical simulation of the synthesis of titania-silica composite nanoparticles in plasmachemical reactor]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2017, no. 2(35), pp. 7–17. doi: 10.17212/1727-2769-2017-2-7-17